

УДК 621.315.592

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ ФОСФИДА ГАЛЛИЯ

канд. физ.-мат. наук Д.И. БРИНКЕВИЧ
(Белорусский государственный университет, Минск);
Н.В. ВАБИЩЕВИЧ, канд. физ.-мат. наук, доц. С.А. ВАБИЩЕВИЧ
(Полоцкий государственный университет)

Методом микроиндентирования исследованы физико-механические свойства эпитаксиальных слоев GaP, полученных методом жидкофазной эпитаксии из растворов-расплавов на основе индия. Установлено, что изовалентная примесь индия приводит к снижению микротвердости, микрохрупкости и трещиностойкости эпитаксиальных слоев. Добавление в раствор-расплав примеси лантаноида сложным образом влияет на их прочностные характеристики: при малых концентрациях вследствие эффекта геттерирования технологических примесей в растворе-расплаве наблюдается снижение микротвердости эпитаксиальных слоев, а при высоких концентрациях – имеет место их упрочнение. В образцах с включениями лантаноидов на случайном распределении значений микротвердости наблюдаются два максимума, один из которых ответственен за включения, а другой – за чистый монокристалл.

Введение. Интерес, проявляемый к эпитаксиальным слоям (ЭС) фосфида галлия, обусловлен возможностью изготовления на их основе оптоэлектронных приборов видимого диапазона [1]. С другой стороны, легирование соединений A^3B^5 лантаноидами перспективно с точки зрения применения указанных материалов при разработке источников излучения для волоконно-оптических линий связи [2 – 4]. Однако физико-механические свойства эпитаксиальных слоев GaP, выращенных методом жидкофазной эпитаксии, исследованы явно недостаточно. Актуальность таких исследований обусловлена тем, что в процессе изготовления полупроводниковых приборов (скрайбирование, посадка в корпус и т.д.) эпитаксиальные структуры подвергаются механическим воздействиям, приводящим к их короблению и образованию микротрещин. Указанные процессы во многом определяются прочностными свойствами ЭС и приводят к снижению выхода годных приборов.

Изложенные выше обстоятельства и определили цель данной работы – исследование физико-механических свойств эпитаксиальных слоев GaP, полученных методом жидкофазной эпитаксии.

Методика эксперимента. В данной работе методом микроиндентирования исследовались физико-механические характеристики (микротвердость, микрохрупкость, трещиностойкость) эпитаксиальных слоев GaP (толщиной 6...9 мкм), выращенных на подложках GaP:S (ориентация (111) В) и легированных Dy (с целью очистки от технологических примесей [2]) в процессе кристаллизации из растворов-расплавов (Р-Р) на основе In в температурном интервале 850...975 °С. Скорость охлаждения Р-Р составляла 1 °С/мин; концентрация редкоземельного элемента (РЗЭ) в растворе-расплаве была 0,2 вес. %.

Измерения микротвердости (H) проводились на приборе ПМТ-3 по стандартной методике. В качестве индентора использовался алмазный наконечник в форме четырехгранной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине $\alpha = 136^\circ$. Нагрузка (P) на индентор варьировалась в пределах 50...200 г. Поскольку ожидаемый эффект может быть невелик, для обработки экспериментальных данных использовались стандартные методы математической статистики [5, 6]. Каждая точка на представленных далее зависимостях получена по результатам усреднения и статистической обработки не менее 30 измерений микротвердости в одной серии. Установлено, что имеет место нормальный (гауссов) закон случайного распределения величин микротвердости. Во всех случаях вычислялась средняя квадратичная ошибка s_n среднего значения микротвердости H :

$$s_n = \sqrt{\sigma_n^2/n},$$

где σ_n^2 – дисперсия измеренных значений H_i при $n \geq 30$.

$$\sigma_n^2 = \frac{\sum (H - H_i)^2}{n-1}.$$

При сравнении средних значений микротвердости исходных подложек H_0 и эпитаксиальных слоев $H_{ЭС}$ вычислялась статистическая значимость принимаемой гипотезы об их различии по критерию Стьюдента [5]:

$$t = \frac{H_0 - H_{ЭС}}{H_0} \sqrt{\frac{n_0 n_{ЭС}}{n_0 + n_{ЭС}}}.$$

Анализ полученных экспериментальных данных для монокристаллов GaP свидетельствовал: при относительных изменениях микротвердости $(H_0 - H_{\text{ЭС}})/H_0$ свыше 0,025 статистическая оценка полученных величин по критерию Стьюдента показывает, что при числе степеней свободы $n = n_0 + n_{\text{ТО}} - 2 = 30 + 30 - 2 = 58$ с более чем 95 % уровнем вероятности должна быть принята гипотеза о том, что взаимно соответствующие значения H_0 и $H_{\text{ЭС}}$ в каждой паре принадлежат к выборкам из различных генеральных совокупностей, т.е. различаются значимо. В соответствии с изложенным погрешность измерения микротвердости составляла 2,5 % (с доверительной вероятностью 0,95).

Микрохрупкость (Z) определялась по стандартной методике [7] с погрешностью 5...7 %. Рассчитывались также коэффициент вязкости разрушения (трещиностойкость) K_{IC} и эффективная энергия разрушения γ , оцениваемые по длине радиальной трещины согласно формулам [8]:

$$K_{\text{IC}} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P}{L^{\frac{3}{2}}}; \quad \gamma = \frac{K_{\text{IC}}^2}{2E},$$

где E – модуль Юнга (для кремния $1,5 \cdot 10^{11}$ Па); L – длина трещины.

Погрешность измерений K_{IC} и γ составляла 8 %.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Параметры исследовавшихся ЭС представлены в таблице 1. Содержание фоновой изовалентной примеси In во всех исследовавшихся ЭС было близко к пределу растворимости в GaP (~ 1 масс. %). Концентрация носителей заряда, измеренная методом эффекта Холла при комнатной температуре [9], в подложке составляла $(1...5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и существенно не изменялась в процессе роста ЭС. Концентрация лантаноида в эпитаксиальных слоях была ниже предела обнаружения рентгеноспектрального анализа. Диффузия Zn в ЭС (образцы 3, 4, табл. 1) осуществлялась при 600 °С длительностью 4 ч. Для ряда образцов с целью получения особо чистых ЭС фосфида галлия (образец 5, табл. 1) производилась переборка реактора и многократный (до 5 раз) высокотемпературный нагрев при 975 °С (для удаления летучих фоновых примесей) пересыщенного раствора-расплава длительностью до 33 ч в вакууме.

Таблица 1

Параметры исследовавшихся эпитаксиальных слоев GaP

№ образца	Толщина ЭС, мкм	Примесь	Особенности
1	7	–	–
2	6	Dy	–
3	6	Dy, Mg	Насыщение Р-Р при 895 °С
4	9	Dy	Диффузия Zn
5	9	Dy	Очистка + диффузия Zn

Анализ вольт-емкостных измерений указывает на неравномерность легирования ЭС мелкими примесями по глубине. Имело место автолегирование серой из подложки [10]. Методом емкостной спектроскопии электрически активных дефектов с глубокими уровнями в ЭС (в концентрации $> 1 \cdot 10^{12}$) обнаружено не было. Легирование Dy приводило к резкому снижению концентрации свободных носителей заряда (вплоть до инверсии типа проводимости на дырочный) и способствовало усилению неоднородности распределения носителей заряда в эпитаксиальном слое, что приводило к ухудшению качества барьеров Шоттки.

Отпечаток индентора четкий, близкий по форме к квадрату, что указывает на отсутствие анизотропии (рис. 1). Ступенек, свидетельствующих о негетогенной деформации, не наблюдалось. Вокруг отпечатков имеет место интенсивное трещинообразование, причем формирование трещин происходит как у углов, так и у сторон отпечатка. Поэтому сколы чаще всего формируются не по всей стороне отпечатка (рис. 1, в, г). Полного разрушения отпечатков при использовавшихся нагрузках практически не наблюдалось. Светлые ареолы вокруг отпечатков, вероятнее всего, связаны с так называемыми навалами, обусловленными выносом материала из-под индентора. Их размеры существенно возрастают при увеличении нагрузки (рис. 1, а, б, д).

В отличие от монокристаллического кремния [11], в исходных пластинах GaP не наблюдается эффект приповерхностного упрочнения – величина микротвердости H практически не зависела от нагрузки (рис. 2, кривая 6). В эпитаксиальных слоях как нелегированных, так и легированных Dy такое приповерхностное упрочнение наблюдалось (кривые 1, 2). Термообработка Р-Р и технологическая очистка ЭС (кривые 3, 5) приводили к исчезновению эффекта приповерхностного упрочнения. Диффузия цинка не оказывала определяющего влияния на эффект приповерхностного упрочнения (кривые 4, 5).

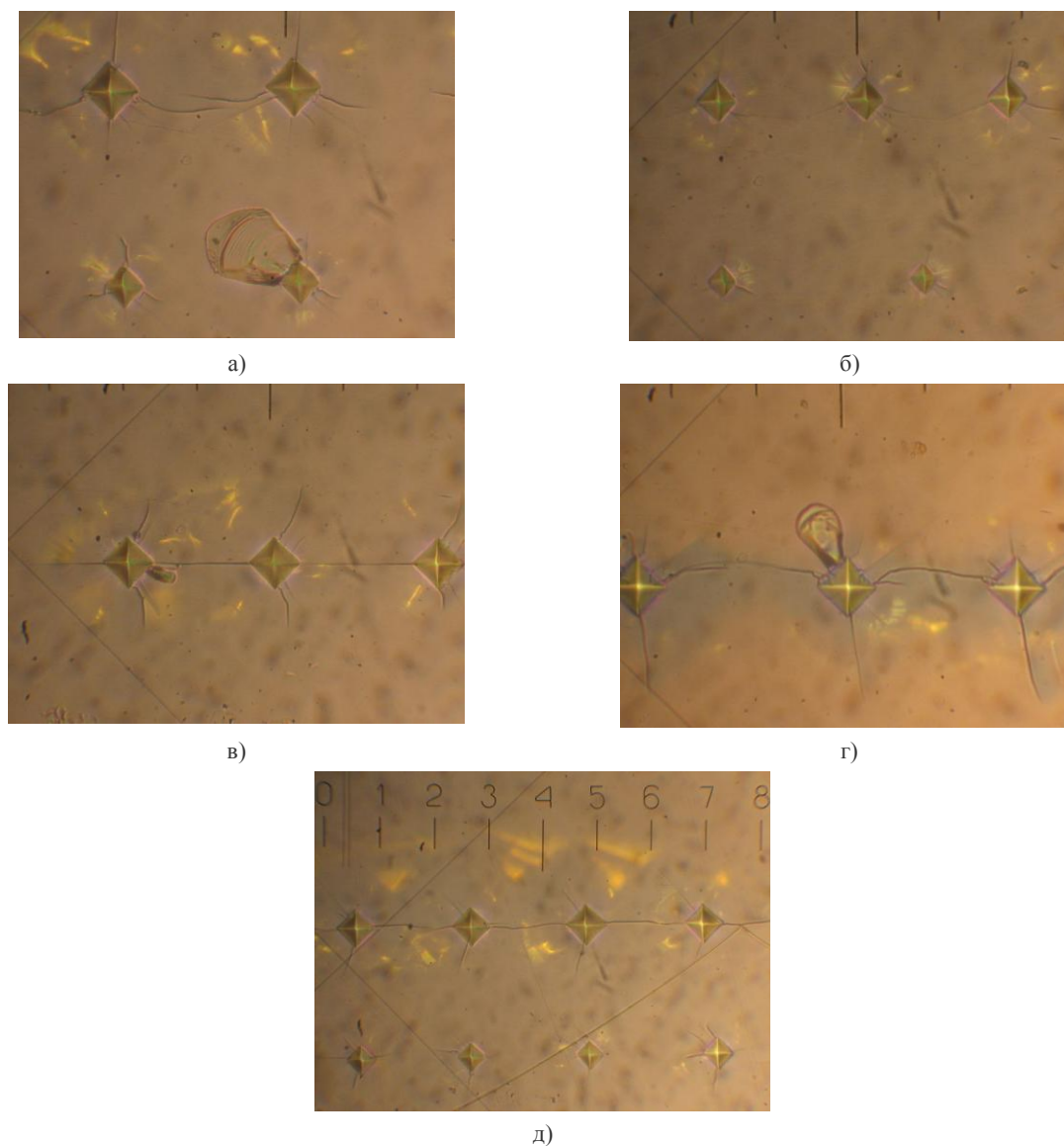


Рис. 1. Характерные отпечатки индентора на исходных пластинах (а) и эпитаксиальных слоях GaP (б – д).
Номера ЭС в таблице 1 соответствуют: 1 – б, 3 – в, 4 – г, 5 – г

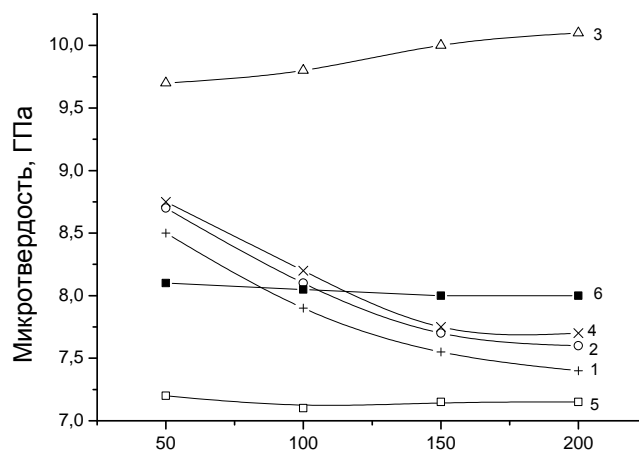


Рис. 2. Зависимость микротвердости исходной подложки (6) и эпитаксиальных слоев GaP (1 – 5) от нагрузки.
Номера кривых 1 – 5 соответствуют номерам образцов в таблице 1

Эпитаксиальное наращивание приводило к снижению значений H в объеме ЭС – при больших нагрузках (100...200 г) микротвердость ЭС ниже микротвердости исходных пластин GaP (рис. 2, кривые 1 и 6). Введение в Р-Р редкоземельного элемента Dy приводило к незначительному, близкому к погрешности измерений, росту микротвердости ЭС (кривые 1, 2).

Отметим, что относительно влияния лантаноидов на микротвердость эпитаксиальных слоев соединений A^3B^5 существуют противоречивые данные. Так, авторы [12] наблюдали их значительное (до 25 %) упрочнение GaAs при введении Р-Р иттербия. С другой стороны, в [13] таких существенных изменений микротвердости не наблюдалось. Причем поведение лантаноидов значительно отличалось: Gd способствовал упрочнению ЭС, Tb не оказывал существенного влияния, Dy снижал микротвердость слоев GaAs.

Существенное увеличение (на ~40 %) микротвердости ЭС имело место при введении в них Mg и насыщении Р-Р при 895 °С (рис. 2, кривая 3). Диффузия Zn не оказывала существенного влияния на прочностные свойства ЭС. Следует отметить, что очистка от технологических примесей приводила к снижению микротвердости (рис. 2, кривые 4 и 5).

Микрохрупкость исследовавшихся образцов GaP увеличивалась с ростом нагрузки (табл. 2). Такое же поведение Z характерно и для элементарных полупроводников, в частности кремния [14]. При больших нагрузках (100...200 г) микрохрупкость эпитаксиальных слоев была ниже, чем Z исходной подложки. Исключение составляет образец 3 (см. табл. 2), легированный Mg и прошедший насыщение при 895 °С. Его микрохрупкость при нагрузке 200 г была выше, чем микрохрупкость подложки до проведения эпитаксии (см. табл. 2). Отметим также, что очистка от технологических примесей приводила к небольшому снижению микрохрупкости ЭС. Это может быть обусловлено более низкими значениями микротвердости в указанных эпитаксиальных слоях.

Трещиностойкость K_{IC} и эффективная энергия разрушения γ также снижались при увеличении нагрузки (табл. 2). Существенных различий в указанных прочностных характеристиках подложки и нелегированных ЭС не наблюдалось. Введение в раствор-расплав редкоземельного элемента Dy приводило к заметному уменьшению трещиностойкости и эффективной энергии разрушения, которое наиболее ярко наблюдалось при малых (50 г) нагрузках.

Таблица 2

Прочностные характеристики ЭС GaP

Образец	Z (в баллах) при нагрузке, г			K_{IC} , 10^6 Па·м ^{1/2} при нагрузке, г			γ , Па·м при нагрузке, г		
	50	100	200	50	100	200	50	100	200
Подложка	2,1	3,3	3,8	2,3	1,2	1,1	17,1	5,3	4,1
1	2,0	3,0	3,2	2,5	1,5	1,0	12,0	6,1	4,1
2	2,0	3,0	3,2	1,4	1,2	0,9	5,9	5,3	3,8
3	2,0	3,2	4,0	1,8	1,3	1,1	7,1	5,9	4,2
4	2,0	3,0	3,2	1,4	1,2	0,85	5,1	4,9	2,4
5	2,0	2,8	3,0	1,2	1,0	0,8	4,3	3,5	2,0

Примечание. Номера образцов соответствуют номерам образцов в таблице 1.

Полученные экспериментальные результаты можно объяснить со следующих позиций. Индий является изовалентной примесью в GaP и замещает в решетке атомы галлия. При этом вследствие несоответствия ковалентных радиусов In и Ga в решетке фосфида галлия возникают упругие напряжения, приводящие к увеличению длины связи и, как следствие, к уменьшению микротвердости эпитаксиальных слоев, выращенных из растворов-расплавов на основе In.

Аналогичный эффект снижения микротвердости при легировании изовалентными примесями наблюдался также в монокристаллах Si:Ge [15] и эпитаксиальных слоях кремния, выращенных из растворов-расплавов на основе олова [16]. Отсутствие существенных различий в микротвердости монокристаллов и эпитаксиальных слоев GaAs, наблюдавшееся в [12], обусловлено тем, что в данной работе ЭС выращивались из Р-Р на основе галлия.

Редкоземельные элементы в растворе-расплаве соединений A^3B^5 эффективно взаимодействуют с примесями VI группы (в частности с серой, являвшейся основной примесью в подложке) и в значительно меньшей степени с элементами II и III групп [3]. Кроме того, лантаноиды легко реагируют с примесями IV группы (углеродом, кремнием) с образованием шлаков, которые оттесняются в расплав и не входят в твердую фазу [17, 18]. Указанные обстоятельства способствуют очистке (геттерированию) ЭС и монокристаллов A^3B^5 от фоновых технологических (основными из которых являются Si и C) и донорных (сера, теллур) примесей. С другой стороны, при высоких концентрациях лантаноидов в Р-Р возможно вхождение комплексов РЗЭ – примесь в ЭС в виде включений второй фазы [2, 14].

В наших экспериментах концентрация РЗЭ Dy была невелика, и лантаноид не попадал в ЭС (концентрация ниже предела обнаружения метода нейтронно-активационного анализа). При этом наблюдался эффект геттерирования, который проявлялся как резкое снижение концентрации свободных носителей заряда (вплоть до инверсии типа проводимости на дырочный). Как известно, технологические (Si, Ge, C) и донорные примеси VI группы (Te, S и т.д.) упрочняют монокристаллы и ЭС соединений A^3B^5 [12]. Поэтому вполне логично, что очистка от указанных примесей приводит к снижению микротвердости ЭС GaP:Dy, наблюдавшемуся в наших экспериментах. Существенное увеличение неоднородности легирования ЭС фоновыми технологическими и легирующими примесями при введении в раствор-расплав примеси РЗЭ, вероятнее всего, ответственно за снижение трещиностойкости K_{IC} и эффективной энергии разрушения γ исследовавшихся образцов эпитаксиальных слоев GaP:РЗЭ (см. табл. 2).

При использовании больших (~ 1 вес. %) концентраций РЗЭ, как, например, в работе [12], при выращивании эпитаксиальных слоев GaAs имеет место вхождение в ЭС комплексов РЗЭ-примесь, что приводит к появлению на случайном распределении значений микротвердости двух максимумов, один из которых ответственен за включения РЗЭ, а другой – чистый монокристалл. Отметим, что авторами [12] действительно наблюдались два четких максимума на случайном распределении значений микротвердости, причем положение и величина одного из них (по нашей версии связанного с включениями РЗЭ) зависела от концентрации лантаноидов в растворе-расплаве. В заключение укажем, что два максимума на случайном распределении значений микротвердости на образцах полупроводников с включениями второй фазы наблюдается довольно часто, например в [19].

Эффект приповерхностного упрочнения в исследовавшихся эпитаксиальных слоях GaP, вероятнее всего, связан с неоднородностью распределения примесей по их глубине. Об этом свидетельствует тот факт, что в образцах 5 (см. табл. 1), полученных с использованием дополнительных методов очистки, указанный эффект отсутствует.

Диффузия цинка не приводит к существенным изменениям в спектрах фотолюминесценции эпитаксиальных слоев GaP [10], т.е. существенного изменения их дефектно-примесного состава не наблюдается. Микротвердость является интегральной характеристикой дефектно-примесного состава, поэтому в образцах 4, 5 (см. табл. 1) заметных изменений ее значений не наблюдается. В спектрах фотолюминесценции образца 3 (легирование Mg и TO при 895 °C) зафиксирована широкая полоса с максимумом вблизи 1,9 эВ. Такая полоса наблюдалась ранее авторами [20] и предполагалось, что она обусловлена рекомбинацией на донорно-акцепторных парах, связанных с технологическими примесями IV группы (C, Si). Поэтому не исключено, что увеличение микротвердости (а также микрохрупкости) образца 3 (см. табл. 1) обусловлено загрязнением ЭС указанными примесями. Такое загрязнение возможно вследствие взаимодействия магния с графитовой оснасткой.

Закключение. В результате исследований нами установлено, что выращивание эпитаксиальных слоев GaP из растворов-расплавов на основе индия приводит к снижению их микротвердости, микрохрупкости и трещиностойкости. Добавление в раствор-расплав примеси лантаноида сложным образом влияет на прочностные характеристики ЭС – при малых концентрациях вследствие эффекта геттерирования технологических примесей в растворе-расплаве наблюдается снижение микротвердости эпитаксиальных слоев, а при высоких концентрациях имеет место их упрочнение. В образцах с включениями лантаноидов на случайном распределении значений микротвердости наблюдаются два максимума, один из которых ответственен за включения РЗЭ, а другой – за чистый монокристалл.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мильвидский, М.Г. Полупроводниковые материалы в современной электронике / М.Г. Мильвидский. – М.: Наука, 1986. – 144 с.
2. Редкоземельные элементы в монокристаллическом кремнии / Д.И. Бринкевич [и др.]. – Новополоцк: ПГУ, 2003. – 204 с.
3. Мастеров, В.Ф. Редкоземельные элементы в полупроводниках A^3B^5 / В.Ф. Мастеров, Л.Ф. Захаренков // Физика и техника полупроводников. – 1990. – Т. 24, № 4. – С. 910 – 630.
4. Sobolev, N.A. Avalanche breakdown-related electroluminescence in single crystal Si:Er:O / N.A. Sobolev, A.M. Emel'yanov, K.F. Shtel'makh // Applied Physics Letters. – 1997. – V. 71, № 14. – P. 1930 – 1932.
5. Калоша, В.К. Математическая обработка результатов эксперимента / В.К. Калоша, С.И. Лобко, Т.С. Чикова. – Минск: Высш. шк., 1991. – 164 с.
6. О влиянии контактной разности потенциалов и электрического потенциала на микротвердость металлов / Л.Б. Зуев [и др.] // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, № 6. – С. 1077 – 1080.
7. Концевой, Ю.А. Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур / Ю.А. Концевой, Ю.М. Литвинов, Э.А. Фаттахов. – М.: Радио и связь, 1982. – 240 с.

8. Колесников, Ю.В. Механика контактного разрушения / Ю.В. Колесников, Е.М. Морозов. – М.: Наука, 1989. – 220 с.
9. Кучис, Е.В. Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования / Е.В. Кучис. – М.: Радио и связь, 1990. – 264 с.
10. Фотолюминесценция эпитаксиальных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ / В.Д. Алешин [и др.] // Неорганические материалы. – 1994. – Т. 30, № 8. – С. 1013 – 1016.
11. О распределении величины микротвердости по глубине образца / А.Б. Герасимов [и др.] // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41, № 7. – С. 1225 – 1227.
12. Арбенина, В.В. Прочностные характеристики эпитаксиальных слоев арсенида галлия, легированного различными примесями / В.В. Арбенина, Е.Г. Кабанова // Неорганические материалы. – 1999. – Т. 35, № 12. – С. 1420 – 1424.
13. Микротвердость эпитаксиальных слоев GaAs, легированного РЗЭ / У.М. Кулиш [и др.] // Неорганические материалы. – 1989. – Т. 25, № 10. – С. 1741 – 1743.
14. Механизм влияния Nd на прочностные характеристики монокристаллов кремния / Д.И. Бринкевич [и др.] // Перспективные материалы. – 2007. – № 7. – С. 31 – 34.
15. Бринкевич, Д.И. Влияние примесей IIIВ и IV групп Периодической системы на микротвердость монокристаллического кремния / Д.И. Бринкевич, С.А. Вабищевич, В.В. Петров // Микроэлектроника. – 1997. – Т. 26, № 4. – С. 297 – 300.
16. Бринкевич, Д.И. Микротвердость слоев кремния, выращенных методом жидкофазной эпитаксии / Д.И. Бринкевич, С.А. Вабищевич, В.С. Просолович // Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43, № 10. – С. 1159 – 1163.
17. Петров, В.В. Исследование процессов геттерирования технологических примесей в кремнии, легированном редкоземельными элементами / В.В. Петров, В.С. Просолович, С.А. Чесноков // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. – 1991. – № 6(260). – С. 36 – 38.
18. Взаимодействие примесей редкоземельных элементов с углеродом в кремнии / А.Р. Салманов [и др.] // Неорганические материалы. – 1978. – Т. 14, № 1. – С. 85 – 88.
19. Влияние фоновых примесей на формирование дефектов упаковки в пластинах кремния / Д.И. Бринкевич [и др.] // Микроэлектроника. – 2006. – Т. 35, № 2. – С. 112 – 116.
20. Sonomura, H. Luminescence from solution-grown $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ alloys / H. Sonomura, T. Miyauchi // Jpn. J. Appl. Phys. – 1979. – V. 18, № 3. – P. 549 – 552.

Поступила 23.06.2010

PHYSICOMECHANICAL PROPERTIES OF EPITAXIAL LAYERS GALLIUM PHOSPHIDE

D. BRINKEVICH, N. VABISHCHEVICH, S. VABISHCHEVICH

Physic-mechanical properties of the epitaxial layers (EL) GaP received by the liquid phase epitaxy from the solutions-melts on the In basis was investigated by the microindentation method. It is established, that isovalent impurity In leads to reduces microhardness, microfragility and crack formation resistance into the EL. Addition in a solution-melt of Dy impurity in the complex image influences on strengthen characteristics of EL: at small concentration owing to the gettering technological impurity effect in a solution-melt reduction in microhardness of epitaxialx layers was observed, and at high concentration – hardening of EL took place. In samples with lantanoid inclusions on casual distribution of microhardness values two maxima are observed, one of which is responsible) for Dy inclusions, and another – for a pure monocrystal.